



[12] 发明专利申请公开说明书

[21]申请号 94108094.3

[51]Int.Cl⁶

C07C 31/20

[43]公开日 1996年2月14日

[22]申请日 94.8.10

[71]申请人 中国石油化工总公司

地址 100029北京市朝阳区惠新东街甲6号

共同申请人 中国石油化工总公司石油化工科学研究院

[72]发明人 童立山 王海京 高国强 张新杰
冯薇芬 李向伟 邓景辉[74]专利代理机构 石油化工科学研究院专利事务所
代理人 屈定秀

C07C 29/17

权利要求书 2 页 说明书 9 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 1, 4-丁二醇的制备方法

[57]摘要

一种 1, 4-丁二醇的制备方法, 是以顺酐和 / 或琥珀酸酐为原料, 在通式为 $C_nZnCr_bM_cO_x$ 的催化剂存在下进行气相催化氢化反应制备 1, 4-丁二醇, 式中: $a=0.1-1.0$ 、 $b=0.1-5$ 、 $c=0.1-5$, 分别表示 Cu、Cr、M 的原子数, X 是为满足其它元素化合价要求所需要的氧原子数, M 是选自 IVB 族中的一种元素, 特别是 Zr 元素。其工艺条件是: 反应压力 3—9MPa, 反应温度 190—300℃, 酐液体体积进料空速 0.02—0.30 小时⁻¹、H₂/酐摩尔比为 150—500:1。本发明所述方法具有时空收率高、1, 4 丁二醇选择性好、稳定性好等特点。

(BJ)第 1456 号

权 利 要 求 书

1. 一种1,4-丁二醇的制备方法,是以顺酐和/或琥珀酸酐为原料,进行气相催化氢化反应制备1,4-丁二醇,其特征在于该方法包括如下过程:将通式为 $\text{Cu}_a\text{ZnCr}_b\text{M}_c\text{O}_x$ 的催化剂装填于固定床反应器中,经预处理后降至反应温度,通入溶解在溶剂中的顺酐和/或琥珀酸酐溶液,进行催化氢化反应制备1,4-丁二醇,其工艺条件是:反应压力3-9MPa,反应温度190-300℃,酐液体体积进料空速0.02-0.30小时⁻¹, H_2 /酐摩尔比为150-500:1、溶剂的用量为酐重量的0.4~5倍,从反应产物中分离出来的氢可以循环使用。

2. 根据权利要求1所说的制备方法, 其特征在于所说的溶剂为 C_1 - C_4 的饱和一元醇、 γ -丁内酯、二噁烷。

3. 根据权利要求1所说的制备方法, 其特征在于在催化剂通式 $\text{Cu}_a\text{ZnCr}_b\text{M}_c\text{O}_x$ 中, $a=0.1-10$ 、 $b=0.1-5$ 、 $c=0.1-5$,分别表示Cu、Cr、M的原子数,X是为满足其它元素化合价要求所需要的氧原子数,M是选自IVB族中的一种元素。

4. 根据权利要求1、3所说的制备方法,其特征在于M为Zr元素。

5. 根据权利要求1所说的制备方法, 其特征在于催化剂的预处理是指:将通式 $\text{Cu}_a\text{ZnCr}_b\text{M}_c\text{O}_x$ 的催化剂母体在氢气或用惰性气体稀释的氢气中,在0.1-2.0MPa压力下于150-300℃还原5-40小时。

6. 根据权利要求1所说的制备方法, 其特征在于反应压力为4-7MPa。

7. 根据权利要求1所说的制备方法,其特征在于反应温度为200-280℃。

8. 根据权利要求1所说的制备方法,其特征在于酐液体体积进料空速为0.04-0.30小时⁻¹。

9. 根据权利要求1所说的制备方法, 其特征在于 H_2 /酞摩尔比为200-500:1。

10. 根据权利要求1所说的制备方法, 其特征在于所说的固定床反应器可以是一个、二个或二个以上的反应器组成的串连反应器组。

说明书

1,4-丁二醇的制备方法

本发明涉及1,4-丁二醇的制备方法,具体地说是以顺酐和/或琥珀酸酐为原料进行气相催化氢化反应制备1,4-丁二醇的方法。

1,4-丁二醇是一种重要的基本有机化工原料,主要用于生产聚对苯二甲酸二丁酯(PBT)、聚氨酯、 γ -丁内酯、四氢呋喃和增塑剂。

通常,1,4-丁二醇是以乙炔和甲醛为原料,在高压下合成,也可以由 γ -丁内酯加氢或四氢呋喃水解制得。随着丁烷氧化制备马来酸酐技术的发展,八十年代以来,采用非贵金属混合氧化物为催化剂,从顺酐直接气相氢化制造1,4-丁二醇的方法。已取得明显进展,例如,日本专利平2-25434公开了用Cu-Zn混合氧化物为催化剂,由顺酐制备1,4-丁二醇的方法,顺酐转化率为100摩尔%,1,4-丁二醇的选择性达79摩尔%,该方法的不足是:顺酐液体体积进料空速(LHSV)不高,约 0.03小时^{-1} ,反应稳定性不好,连续运转周期不足100小时。日本专利平2-233632公开了一种用Cu-Mn混合氧化物为催化剂,由顺酐制备1,4-丁二醇的方法,顺酐转化率为100摩尔%,1,4-丁二醇选择性达95摩尔%,但LHSV只有约 0.03小时^{-1} ,当以 γ -丁内酯为溶剂,LHSV为 0.06小时^{-1} 时,1,4-丁二醇选择性仅为67摩尔%,也没有给出反应可连续运转的时间。

本发明的目的是提供一种以顺酐和/或琥珀酸酐为原料,使用非贵金属催化剂,在较高LHSV条件下、在较长时间范围内连续进行气相催化氢化反应制备1,4-丁二醇的方法。

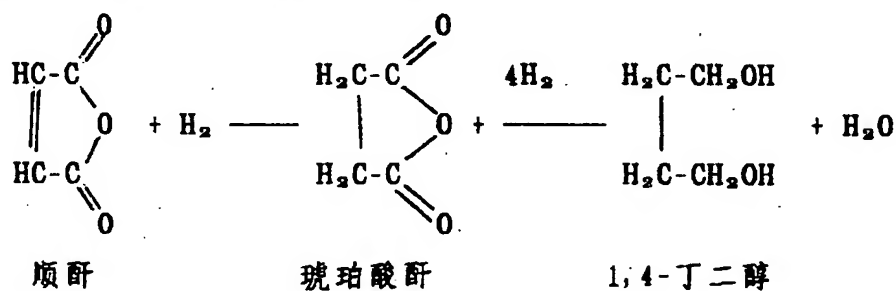
本发明所用的催化剂是按照申请号为94105927.8的中国专利申请所述方法制得的通式为 $\text{Cu}_a\text{ZnCr}_b\text{M}_c\text{O}_x$ 的非贵金属催化剂,其中 $a=0.1-10$ 、 $b=0.1-5$ 、 $c=0.1-5$,分别表示Cu、Cr、M的原子数,X是

为满足其它元素化合价要求所需要的氧原子数, M是选自IVB族中的一种元素, 最好是Zr元素, 其制备步骤包括:

(1) 将Cu、Zn、Zr盐以及铬酸酐按照该催化剂的组成比例溶解在脱离子水中, 制成混合物浓度为20-50m%的溶液, 在搅拌下与碱混合, 发生共沉淀作用, 控制溶液的pH值=5-7, 过滤、洗涤, 于100-120℃干燥10-15小时, 在350-500℃焙烧20-30小时, 然后成型、制得催化剂母体;

(2) 取反应需要量的催化剂母体装填在固定床反应器中, 在氢气或用惰性气体稀释的氢气中, 在0.1-2.0MPa压力下于150-300℃还原5-40小时。

本发明所述方法, 其工艺过程是: 催化剂经还原预处理后, 将反应器温度降至反应温度, 然后向反应器内通入溶解在溶剂中的顺酐和/或琥珀酸酐溶液和氢气进行催化氢化反应, 即可制得1,4-丁二醇。以顺酐为反应原料时, 其反应式如下:



其工艺条件是: 反应压力3-9MPa, 最好是4-7MPa; 反应温度190-300℃, 最好是200-280℃; 酐液体体积进料空速0.02-0.30小时⁻¹, 最好是0.04-0.30小时⁻¹; H₂/酐摩尔比为150-500:1, 最好是200-500:1。

由于顺酐在常温下为固态,为便于输送,通常将顺酐溶解在溶剂中进料,常用的溶剂有 C_1-C_4 饱和一元醇、醚、 γ -丁内酯、二恶烷等,溶剂的用量通常酐为重量的0.4-5倍。

本发明提及的固定床反应器可以是一个、二个或二个以上的反应器组成的串联反应器组。从反应产物中分离出来的氢气可以循环使用。

完成本发明的反应方式可以是间歇的,半连续的,但最经济的方式还是连续反应方式,即固定床反应方式。

本发明所述方法具有时空收率高(即酐液体体积进料空速高)、

1,4-丁二醇选择性高等特点,如本发明所述方法,在以 γ -丁内酯为溶剂时,在LHSV为 0.1小时^{-1} 的条件下,1,4-丁二醇的产率很高,达90摩尔以上,而已有技术在LHSV为 0.06小时^{-1} 的条件下,1,4-丁二醇的选择性只有67摩尔%,只有当LHSV下降到 0.03小时^{-1} 时,1,4-丁二醇的选择性才能提高到90摩尔%以上。

本发明所述方法的另一特点是:连续运转周期长,达1000小时、此时1,4-丁二醇的选择性仍然很高,失活催化剂可在反应器内再生后重复使用,再生温度不大于 300°C 。

下面的实施例将对本发明作进一步说明。

实例1-3

催化剂的制备及预处理:按照申请号为94105927.8的中国专利申请中例1所述方法,将261克硝酸铜(化学纯,北京化工厂),298克硝酸锌(化学纯,北京化工厂),116克铬酸酐(化学纯,北京化工厂),134克硝酸锆(化学纯,北京化工厂)溶于1000毫升脱离子水中,在搅拌下与氨水混合,控制 $\text{pH}=6\pm 1$,生成沉淀,过滤、洗涤,于 $110\pm 10^\circ\text{C}$

干燥12小时, 在 $400 \pm 50^\circ\text{C}$ 焙烧24小时, 成型、制成粒度为 $\phi 2.5$ 毫米 $\times 2$ 毫米的催化剂母体, 其耐压强度为 100 ± 50 牛顿/厘米。取62.5毫升该催化剂母体装入内径为 $\phi 23$ 毫米、长1000毫米的不锈钢管式反应器中, 用氮气吹扫反应系统, 并将反应系统充压到1MPa, 然后以2.5立升/分流量通入用氮气稀释的氢气, 氢气浓度由2Vol%逐渐提高到100Vol%, 同时, 将反应器由室温提升到 $295 \pm 5^\circ\text{C}$, 进行催化剂还原, 平均升温速度不大于 $20^\circ\text{C}/\text{小时}$, 总还原时间约40小时。

催化加氢反应: 将反应器降至反应温度, 向反应器通入顺酐-正丁醇溶液(顺酐: 工业级, 天津中和化工厂; 正丁醇, 工业级, 市售), 按表1所列条件进行反应, 将反应产物进行色谱分析, 结果见表1。

注: 耐压强度测定法: RIPP 25-90(参看杨翠定等人编写的“石油化工分析方法”, 科学出版社)。

表1

| 反应条件和结果 | | 实例编号 | 1 | 2 | 3 |
|---------|--------------------------|---------|-------|-------|-------|
| 反应条件 | 温度℃ | | 228 | 233 | 241 |
| | 压力 (MPa) | | 7 | 7 | 7 |
| | LHSV (小时 ⁻¹) | | 0.10 | 0.15 | 0.19 |
| | H ₂ /酞摩尔比 | | 300:1 | 300:1 | 300:1 |
| | 醇酞摩尔比 | | 2.5:1 | 2.5:1 | 2.5:1 |
| 反应结果 | 转化率 (摩尔%) | | 95 | 100 | 100 |
| | 选择性 (摩尔%) | 四氢呋喃 | 4 | 5 | 6 |
| | | n-丁醇 | 4 | 9 | 7 |
| | | γ-丁内酯 | 26 | 26 | 29 |
| | | 1,4-丁二醇 | 66 | 60 | 58 |

• 注: LHSV是指顺酐液体体积进料空速。

实例4

催化剂、反应原料及反应装置同实例1, 控制反应压力为7MPa, LHSV为0.1小时⁻¹、H₂/酐摩尔比为350:1, 累计运转1000小时以上, 反应结果见表2。

表2

| 累计运转时间(小时) | 反应温度(℃) | 转化率(摩尔%) | 选择性(摩尔%) | | | |
|------------|---------|----------|----------|------|-------|--------|
| | | | 四氢呋喃 | n-丁醇 | γ-丁内酯 | 1,4丁二醇 |
| 72 | 219 | 100 | 16 | 0 | 12 | 72 |
| 300 | 220 | 100 | 13 | 4 | 13 | 70 |
| 515 | 220 | 100 | 11 | 3 | 14 | 72 |
| 704 | 219 | 100 | 10 | 3 | 16 | 71 |
| 829 | 220 | 99 | 11 | 1 | 18 | 70 |
| 1003 | 222 | 95 | 14 | 2 | 21 | 63 |

实例5

采用实例4所述催化剂，反应原料和反应装置，但是，催化剂已使用1859小时，催化剂表面铜晶粒已明显增大，导致催化剂活性下降。将反应器降至室温，在1MPa、空气的气体体积进料空速为2400小时⁻¹条件下将反应器提温至295±5℃，其中150-200℃范围内，平均升温速度10℃/小时，然后以纯氧逐渐取代空气，继续氧化14小时，总氧化时间约54小时，然后按实例1方法将催化剂还原，并进料反应，反应结果列于表3。

表3

| 催化剂 | 温度 (℃) | 压力 (MPa) | H ₂ /酐 (摩尔) | LHSV (小时 ⁻¹) | 转化率 (摩尔%) | 选择性(摩尔%) | | |
|-----|-----------|-------------|---------------------------|-----------------------------|--------------|----------|-----|--------|
| | | | | | | THF | GBL | 1,4-BD |
| 再生前 | 236 | 7 | 350 | 0.1 | 93 | 15 | 33 | 52 |
| 再生后 | 219 | 7 | 350 | 0.1 | 100 | 9 | 19 | 72 |

注：(1) LHSV：顺酐液体体积进料空速；

(2) THF：四氢呋喃；

(3) GBL：γ-丁内酯；

(4) 1,4-BD：1,4-丁二醇。

由例1-4可以看出：本发明所述方法具有时空收率高（即顺酐液体体积进料空速高）、1,4-丁二醇选择性高等特点。

由例4、5可以看出:本发明所述方法运转周期长,达1000小时以上,催化剂失活后可在反应器内再生后重复使用,再生温度低,不大于300℃。

实例6

取粒度为26-50目按实例1方法制备的催化剂母体2.7毫升,装入内径为10毫米、长度为500毫米的不锈钢管式反应器中,用氮气吹扫反应系统,并充压到2MPa,然后以30立升/小时流量向反应器通入氢气,同时以平均升温速度为50℃/小时的速度将反应器由室温升到280℃,并在280℃保持2小时,将反应器降温,向反应器中通入顺酐和γ-丁内酯的混合物(顺酐与γ-丁内酯的摩尔比为1:1),在反应温度为230℃、反应压力为6MPa、顺酐液体体积进料空速为0.1小时⁻¹, H₂/酐摩尔比为410:1的条件下进行反应,取样进行色谱分析,结果见表4。

表4

| 连续运转 时间(小时) | 转化率 (摩尔%) | 选择性(摩尔%) | | |
|----------------|--------------|----------|------|--------|
| | | 四氢呋喃 | n-丁醇 | 1,4丁二醇 |
| 69 | 100 | 7 | 2 | 91 |
| 93 | 100 | 7 | 2 | 91 |
| 106 | 100 | 7 | 2 | 91 |
| 115 | 100 | 7 | 2 | 91 |
| 124 | 100 | 7 | 2 | 91 |
| 139 | 100 | 7 | 2 | 91 |

由表4可以看出,本发明所述方法,以 γ -丁内酯为溶剂时,1,4-丁二醇的产率很高,可达90摩尔%以上,而已有技术以 γ -丁内酯为溶剂时,在LHSV为 0.06小时^{-1} 的条件下,1,4-丁二醇的选择性只有67摩尔%。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.